

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO4/52729

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



| | |
|-------------------|-----|
| REC'D 21 DEC 2004 | |
| WIPO | PCT |

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 60 771.4

Anmeldetag: 23. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: OXENO Olefinchemie GmbH,
45764 Marl/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von dreiwertigen
Organophosphor-Verbindungen

IPC: C 07 F 9/145

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Klostermeyer

Verfahren zur Herstellung von dreiwertigen Organophosphor-Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organophosphiten, Organophosphoniten und Organophosphiniten durch Kondensation von
5 Phosphortrihalogeniden oder Organophosphorhalogeniden mit organischen, Hydroxy-Gruppen tragenden Verbindungen in Gegenwart von polymeren basischen Ionentauscherharzen.

Organophosphor-Verbindungen haben wegen ihres breiten Anwendungsbereichs eine erhebliche industrielle Bedeutung erlangt. Sie werden beispielsweise als Weichmacher, Flamschutzmittel, UV-Stabilisatoren und Antioxidantien eingesetzt. Darüber hinaus stellen
sie wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung von Fungiziden, Herbiziden, Insektiziden und Pharmazeutika dar. Entsprechend ist eine große Zahl von Herstellungsverfahren entwickelt worden. Eine besondere Bedeutung unter den Organophosphor-Verbindungen hat die Substanzklasse der Organophosphite. Ein Überblick über die Herstellungsmethoden für
15 Organophosphite ist u.a. von K. Sasse in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Band XII/2, Kapitel 1, Thieme Verlag, Stuttgart (1964) und L. Maier, G. Kosolapoff, „Organic Phosphorus Compounds, Band 4, John Wiley & Sons, S. 255 – 462 sowie den darin enthaltenen Literaturverweisen zu finden.

20 Die Herstellung von Triarylphosphiten durch Umsetzung von Phosphortrihalogeniden mit geeigneten Phenolen gelingt in Anwesenheit eines Katalysators in einem inerten Lösemittel bei Temperaturen von 150 bis 200 °C (DE 20 28 878, DE 20 07 070). Der entstehende Chlorwasserstoff wird in-situ abdestilliert. Dieses Verfahren weist eine Reihe von Nachteilen auf. Um die in-situ-Destillation des Chlorwasserstoffs zu bewerkstelligen sind hohe
25 Temperaturen notwendig. Besonders bei erhöhter Temperatur ist Chlorwasserstoff ausgesprochen korrosiv und erfordert daher den Einsatz spezieller Materialien beim Anlagenbau. Zudem sind die Reaktionszeiten sehr lang, was einen hohen Anteil an Nebenprodukten und damit eine aufwändige Reinigung des Rohprodukts zur Folge hat.

30 Technisch vorteilhafter ist deshalb oft die Kondensation von Phosphortrihalogeniden, Monoaryldichlorphosphiten oder Halogendiarylchlorphosphiten mit Phenolen in Gegenwart von basischen Verbindungen, die den entstehenden Chlorwasserstoff abfangen. Als Basen

werden meist Stickstoffverbindungen eingesetzt, etwa Trialkylamine (DD 301615, US 4,415,686, JP 54030140), Dimethylformamid (JP 10053595, EP 511156), N,N-Dialkylaniline oder Stickstoff-Heterocyclen wie Pyridin (G. Kosolapoff, „Organophosphorus Compounds“, John Wiley & Sons (1950), S.184). Andere Verfahren wenden Alkali- und/oder
5 Erdalkalihydroxide an (EP 0032202). In JP 54030140 ist die Kondensation von Phosphortrihalogeniden mit Phenolen in Gegenwart unterstöchiometrischer Mengen von Aminen, Ammoniumsalzen, Carbonsäuren Guanidinen, Amiden, Amidinen, Sulfonen und Phosphinen beschrieben.

Die Schrift WO 91/09040 beschreibt die Herstellung von sterisch gehinderten Triarylphosphiten, ausgehend von den korrespondierenden Phenolen und Phosphortrihalogenid in Anwesenheit von Mercaptothiazolen und Dithiocarbaminsäure-Derivaten.

Ein Überblick über die Synthesemethoden der Organophosphonite ist beispielsweise in
15 Houben-Weyl, „Methoden der Organischen Chemie“, XII/1, S. 44 ff. gegeben. Ein Überblick über die Methoden für die Synthese von Organophosphiniten ist in Houben-Weyl, „Methoden der Organischen Chemie“, XII/1, S. 210 ff. gegeben.

Ein Nachteil der technisch bekannten Verfahren ist die Abtrennung der Base und/oder ihrer
20 Reaktionsprodukte bzw. der Katalysatoren bei der Aufarbeitung des Organophosphor-Rohprodukts. Eine destillative Trennung ist wegen der geringen Dampfdrücke der beteiligten Komponenten oft schwer möglich oder sogar unmöglich. Wenn eine feste Base eingesetzt wird und/oder die Reaktionsprodukte der Base in fester Form anfallen oder eine Ausfällung der Base und/oder ihrer Reaktionsprodukte möglich ist, kann eine Abtrennung vom Rohprodukt durch
25 Filtration oder Sedimentation erfolgen. Diese Trennoperationen sind bekanntermaßen im industriellen Maßstab, insbesondere bei kontinuierlicher Verfahrensweise, im technischen Aufbau und Betrieb ausgesprochen aufwändig. Sie sind empfindlich gegenüber Änderungen der Betriebsparameter und/oder Art und Eigenschaften der zu trennenden Substanzen. In der Regel ist auch der Einsatz großer Lösemittelmengen erforderlich, zum Beispiel, um
30 Wertprodukt vom Filterkuchen zu waschen. Dies gelingt oft jedoch nur unvollständig (US 5,710,307).

Bei Einsatz von tertiären Aminen, insbesondere Triethylamin, können die ausfallenden Trialkylammoniumhalogenide zu einem starken Anstieg der Viskosität der Reaktionsmasse und zur Bildung von Wandbelägen führen. Unter diesen Bedingungen sind Rühren und Wärmeaustausch erheblich erschwert. Um diesem Nachteil zu begegnen, schlägt die Schrift EP 5 1 234 831 längerkettige tertiäre Amine wie Tri-n-propylamin, Tri-iso-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-iso-butylamin und Tri-tert-butylamin vor. Die weiter oben genannten prinzipiellen Nachteile der Filtration bleiben im technischen Maßstab aber dennoch bestehen.

Eine weitere Aufarbeitung der Organophosphor-Rohprodukte kann durch dem Fachmann bekannte Verfahren erfolgen, beispielsweise durch (fraktionierte) Kristallisation, Sublimation, Fällung oder chromatographische Verfahren ggf. auch durch Destillation oder Rektifikation. Auch der Einsatz dieser Trennverfahren ist im industriellen Maßstab mit großem technischen Aufwand verbunden.

15 Die Schrift EP 0 285 136 beansprucht ein Verfahren zur Reinigung von tertiären Organophosphiten von fünfwertigen Organophosphor-Verbindungen, die als Nebenprodukte der Synthese oder auch als Abbau- bzw. Hydrolyseprodukte der tertiären Organophosphite entstehen. Das Verfahren sieht eine Behandlung des gelösten verunreinigten Organophosphits mit Wasser bei erhöhter Temperatur in Gegenwart einer Lewis-Base vor. Als Lewis-Basen 20 werden anorganische Salze (Carbonate, Hydroxide, Oxide), tertiäre Amine und Polymere, die Amin-Gruppen tragen, eingesetzt.

Die Synthese der Organophosphor-Verbindungen selbst wird jedoch nicht angesprochen. Ein Nachteil des beanspruchten Verfahrens liegt in der Behandlung mit Wasser. Nicht nur die zu 25 entfernenden Verunreinigungen sondern auch die tertiären Organophosphite selbst reagieren unter den genannten Bedingungen, so dass, je nach Hydrolysestabilität der Organophosphite, ein Teil des Wertprodukts verloren geht.

In DE 100 53 272 wird die Herstellung von Diphosphiten beschrieben, bei denen eine 30 Phosphiteinheit einen Salicylsäurebaustein aufweist. In DE 100 58 383 wird die Herstellung von Phosphininen beschrieben, die zumindest zwei Phosphoratome aufweisen. In DE 101 14 868 wird die Herstellung von Diphosphinen beschrieben. In 101 40 083 und DE 101 40 072

wird die Herstellung von Diphosphiten beschrieben, bei denen beide Phosphiteinheiten einen Salicylsäurebaustein aufweisen. In DE 101 400 86 wird die Herstellung von Monophosphiten beschrieben, die einen Salicylsäurebaustein aufweisen. In DE 102 10 918 wird die Herstellung von Diphosphiten beschrieben, bei denen zumindest ein Phosphit ebenfalls ein Salicylsäurebaustein aufweist. In allen vorgenannten Dokumenten wird bei der Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen die Verwendung von tertiären Aminen, insbesondere von Triethylamin, Pyridin oder N-Methylpyrrolidinon, beschrieben.

Die bekannten Verfahren weisen einen oder mehreren der folgenden Nachteile auf:

- a) Die vollständige Abtrennung der eingesetzten Base vom Zielprodukt ist aufwändig
- b) Die bei der Umsetzung entstandenen Salze der eingesetzten Base sind häufig voluminös oder fallen in einer Korngrößenverteilung an, die die Abtrennung durch Filtration erschwert.
- c) Die Einhaltung der gewünschten Reaktionstemperatur ist wegen der hohen Exothermie schwierig.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand deshalb in der Bereitstellung eines einfachen Verfahrens zur Herstellung von dreiwertigen Organophosphor-Verbindungen, das einen oder mehrere dieser Nachteile nicht aufweist.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe dadurch gelöst werden konnte, dass trivalente organische Phosphorverbindungen, die mindestens eine P-O-Bindung aufweisen, durch Umsetzung von einer trivalenten Phosphorverbindung, bei der mindestens ein Halogenatom am Phosphoratom gebunden ist, mit einer organischen Verbindung, die mindestens eine OH-Gruppe aufweist, in Gegenwart eines Ionenaustauscherharzes hergestellt werden. Dies ist insbesondere deshalb überraschend, da trotz der Verwendung eines heterogenen Substrates zum Abfangen des entstehenden Halogenwasserstoffes keine Einbussen bei der Ausbeute zu verzeichnen waren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung von dreiwertigen Organophosphor-Verbindungen durch Kondensation von Phosphorverbindungen der Formel i



(i)

wobei Hal = Halogenid, ausgewählt aus Chlor, Brom und Iod, wobei beim Vorhandensein mehrerer Halogenide ($a > 1$) diese gleich oder unterschiedlich sein können, R = über ein Kohlenstoff- oder Sauerstoff-Atom an das Phosphor gebundener organischer Rest, der vorzugsweise zumindest 2, besonders bevorzugt zumindest 3 Kohlenstoffatome aufweist, wobei wenn $a < 2$ ist, die vorhandenen Reste R gleich oder unterschiedlich sein können, und $a = 1$ bis 3 bedeuten,

mit organischen Verbindungen, die zumindest eine OH-Gruppe aufweisen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung in Gegenwart zumindest eines basischen Ionenaustauscherharzes, insbesondere schwach basischen, also Ionenaustauscher, die in der Form des freienamins vorliegen, durchgeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den herkömmlichen Verfahren folgende Vorteile:

- a) Es entstehen keine salzartigen Nebenprodukte, die nur schwer vom Zielprodukt getrennt werden können.
- b) Die eingesetzte Base liegt als Feststoff vor, der trotz Reaktion mit dem Halogenwasserstoff seinen Aggregatzustand nicht ändert und im wesentlichen seine Größe beibehält. Der üblicherweise als Packung oder Perlen vorliegende Ionenaustauscher des erfindungsgemäßen Verfahrens kann mit einfachsten Mitteln aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, z.B. durch Verwendung von grobmaschigen, auf die Größe der Ionenaustauscherpartikel abgestimmte Siebe.
- c) Ein Anhaften von großen Mengen an Wertprodukt wird allein durch die Größe und Form des Ionenaustauschers verhindert. Durch die Verwendung von Packungen bzw. Partikeln von relativ großer Partikelgröße ist die Oberfläche des Ionenaustauschers im Vergleich zum Volumen klein gegenüber einer ausgefallten Base herkömmlicher Art. Es sind deshalb bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch nur geringe Mengen an Lösemittel notwendig, um evtl. anhaftendes Wertprodukt von der Oberfläche der verbrauchten Base abzuspielen.
- d) Bei Verwendung von Ionenaustauscher ist die Geschwindigkeitskonstante der Umsetzung geringer als bei Verwendung von homogen gelösten Basen. Dadurch bedingt, wird die exotherme Reaktion leichter beherrschbar.
- e) Es entstehen während der Reaktion keine voluminösen Salze, die aufgrund der durch sie bewirkten Anstieg der Viskosität zu Konzentrations- und Temperaturunterschieden im

Reaktionsgemisch verursachen können.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsformen beschränkt sein soll. Dem Fachmann ergeben sich
5 weitere Varianten, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung, deren Anwendungsbreite sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt, sind.

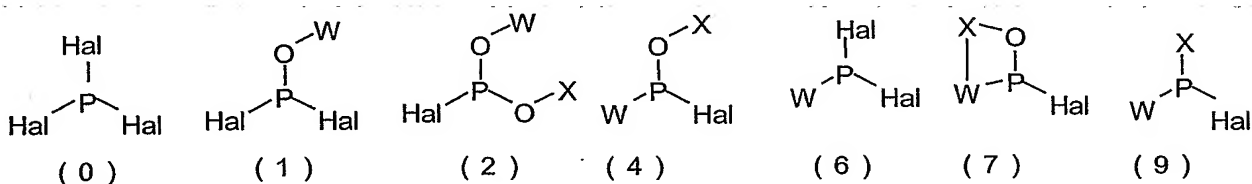
Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von dreiwertigen Organophosphor-Verbindungen durch Kondensation von Phosphorverbindungen der Formel i



(i)

wobei Hal = Halogenid, ausgewählt aus Chlor, Brom und Iod, wobei beim Vorhandensein mehrerer Halogenide ($a > 1$) diese gleich oder unterschiedlich sein können, R = über ein Kohlenstoff- oder Sauerstoff-Atom an das Phosphor gebundener organischer Rest, der vorzugsweise zumindest 2, besonders bevorzugt zumindest 3 Kohlenstoffatome aufweist,
15 wobei wenn $a < 2$ ist, die vorhandenen Reste R gleich oder unterschiedlich sein können und gegebenenfalls miteinander kovalent verknüpft sein können, und $a = 1$ bis 3 bedeuten, mit organischen Verbindungen, die zumindest eine OH-Gruppe aufweisen, zeichnet sich dadurch aus, dass die Kondensationsreaktion in Gegenwart zumindest eines basischen, insbesondere schwach basischen Ionenaustauscherharzes, also Ionenaustauscher, die beispielsweise in der
20 Form des freien Amins (nicht in der OH-Form) vorliegen, durchgeführt wird.

Als Phosphorverbindung der Formel i wird bevorzugt zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus den Verbindungen der nachfolgenden Formeln



25

mit Hal gleich Halogenid, W und X gleich substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische oder aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei X und W gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander

verknüpft sein können, eingesetzt. Die substituierten Kohlenwasserstoffreste können z.B. einen oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus primären, sekundären oder tertiären Alkylgruppen, alicyclischen Gruppen, aromatischen Gruppen, $-N(R^5)_2$, $-NHR^5$, $-NH_2$, Fluor, Chlor, Brom, Jod, $-CN$, $-C(O)-R^5$, $-C(O)H$ oder $-C(O)O-R^5$, $-CF_3$, $-O-R^5$, $-C(O)N-R^5$, $-OC(O)-R^5$ und/oder $-Si(R^5)_3$, mit R^5 gleich einem monovalenten, bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest, wie z.B. einen Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder n-Butyl- oder tert.-Butylrest oder z.B. einen Arylrest, insbesondere Phenyl- oder Naphthylrest, aufweisen. Sind mehrere Kohlenwasserstoffreste R^5 vorhanden, so können diese gleich oder unterschiedlich sein.

Die Substituenten sind vorzugsweise beschränkt auf solche, die keinen Einfluss auf die Reaktion selbst haben. Besonders bevorzugte Substituenten können ausgewählt sein aus den Halogenen, wie z.B. Chlor, Brom oder Jod, den Alkylresten, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, sec.-Butyl, t-Butyl, neo-Pentyl, sec-Amyl, t-Amyl, iso-Octyl, t-Octyl, 2-Ethylhexyl, iso-Nonyl, iso-Decyl oder Octadecyl, den Arylresten, wie z.B. Phenyl, Naphthyl oder Anthracyl, den Alkylarylresten, wie z.B. Toly, Xylyl, Dimethylphenyl, Diethylphenyl, Trimethylphenyl, Triethylphenyl oder p-Alkylphenyl, den Arylresten, wie z.B. Benzyl oder Phenylethyl, den alicyclischen Resten, wie z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclohexylethyl oder 1-Methylcyclohexyl, den Alkoxyresten, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy oder Pentoxy, den Aryloxyresten, wie z.B. Phenoxy oder Naphthoxy, $-OC(O)R^5$ oder $-C(O)R^5$, wie z.B. Acetyl, Propionyl, Trimethylacetoxy, Triethylacetoxy oder Triphenylacetoxy, und den drei Kohlenwasserstoffreste aufweisenden Silylresten ($-Si(Hydrocarbyl)_3$), wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl oder Triphenylsilyl.

Von den oben aufgeführten Phosphortrihalogeniden und Organophosphorhalogeniden werden bevorzugt Phosphortrichlorid und die Organophosphorchloride eingesetzt.

Weisen die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Verbindungen Amingruppen, also $-NH_2$, $-N(R^5)_2$ oder $-NHR^5$ auf, so müssen diese in Gleichgewichtsreaktionen gegenüber den Amingruppen des Ionenaustauschers als schwächere Base fungieren. Verbindungen die Amingruppen aufweisen und die diese Bedingung nicht erfüllen können nicht (direkt) als Edukte in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Eine Möglichkeit den Einsatz

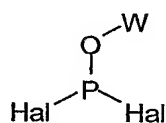
solcher Verbindungen doch zu ermöglichen besteht darin, die entsprechenden Gruppen durch den Einbau von Schutzgruppen auf bekannte Art und Weise zu schützen und nach der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Schutzgruppe wieder zu entfernen.

- 5 Als Hydroxy-Gruppen-aufweisende Kupplungskomponente können in den erfindungsgemäßen Kondensationsreaktionen aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Verbindungen mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden, die eine, zwei oder mehr Hydroxy-Gruppen aufweisen. Für die Herstellung von Monophosphorverbindungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden ausschließlich Verbindungen eingesetzt, die nur eine OH-Gruppe aufweisen. Für die Herstellung von zwei oder mehr Phosphoratome aufweisende Verbindungen werden entsprechend Verbindungen eingesetzt, die zwei bzw. mehr OH-Gruppen aufweisen.

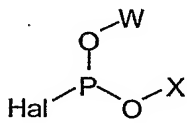
- Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren als zumindest eine Hydroxy-Gruppe aufweisende Verbindung zumindest eine substituierte oder unsubstituierte Verbindung, ausgewählt aus aliphatischen Alkoholen mit bis zu 19 Kohlenstoffatomen wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, t-Butanol, 2-Ethylhexanol, i-Nonanol, i-Decanol, i-Tridecanol, OH-substituierte aromatische Verbindungen, wie z.B. Phenol und Phenol-Derivate, 1,4-Dihydroxybenzol, 1,2-Dihydroxybenzol, 1,8-Dihydroxynaphtalin, 1,1'-Binaphtyl-2,2'-diol oder 2,2'-Binaphtyl-1,1'-diol, Di- oder Polyole, wie z.B. Glykole, Zucker, wie z.B. Cyclodextrine eingesetzt wird, wobei die substituierten Verbindungen Substituenten, ausgewählt aus primären, sekundären oder tertiären Alkylgruppen, alicyclischen Gruppen, aromatischen Gruppen, $-N(R^5)_2$, $-NHR^5$, $-NH_2$, Fluor, Chlor, Brom, Jod, $-CN$, $-C(O)-R^5$, $-C(O)H$ oder $-C(O)O-R^5$, $-CF_3$, $-O-R^5$, $-C(O)N-R^5$, $-OC(O)-R^5$ und/oder $-Si(R^5)_3$, mit R^5 gleich einem monovalenten, bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest, aufweisen. Sind mehrere Kohlenwasserstoffreste R^5 vorhanden, so können diese gleich oder unterschiedlich sein. Die Substituenten sind vorzugsweise beschränkt auf solche, die keinen Einfluss auf die Reaktion selbst haben. Besonders bevorzugte Substituenten können ausgewählt sein aus den Halogenen, wie z.B. Chlor, Brom oder Jod, den Alkylresten, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, sec.-Butyl, t-Butyl, neo-Pentyl, sec-Amyl, t-Amyl, iso-Octyl, t-Octyl, 2-Ethylhexyl, iso-Nonyl, iso-Decyl oder Octadecyl, den Arylresten, wie z.B. Phenyl, Naphthyl oder Anthracyl, den Alkylarylresten, wie z.B. Toly, 20 25 30

Xylyl, Dimethylphenyl, Diethylphenyl, Trimethylphenyl, Triethylphenyl oder p-Alkylphenyl, den Aralkylresten, wie z.B. Benzyl oder Phenylethyl, den alicyclischen Resten, wie z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclohexylethyl oder 1-Methylcyclohexyl, den Alkoxyresten, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy oder Pentoxy, den Aryloxyresten, wie z.B. Phenoxy oder Naphthoxy, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{R}^5$, wie z.B. Acetyl, Propionyl, Trimethylacetoxy, Triethylacetoxy oder Triphenylacetoxy, und den drei Kohlenwasserstoffreste aufweisenden Silylresten $(-\text{Si}(\text{R}^5)_3)$, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl oder Triphenylsilyl.

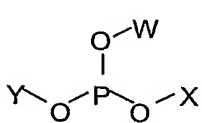
Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann als dreiwertige Organophosphor-Verbindung bevorzugt zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus den Verbindungen der nachfolgenden Formeln



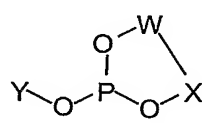
(1)



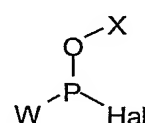
(2)



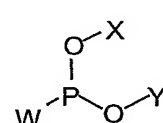
(3)



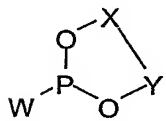
(3a)



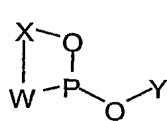
(4)



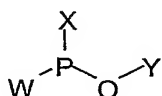
(5)



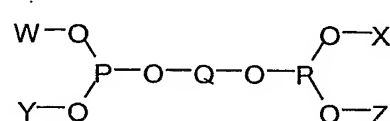
(5a)



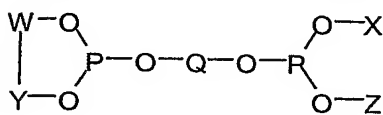
(5b)



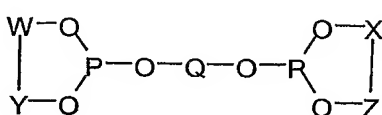
(8)



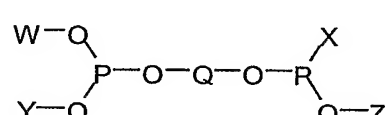
(10)



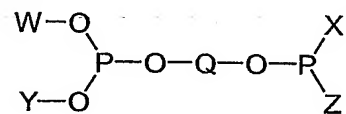
(10a)



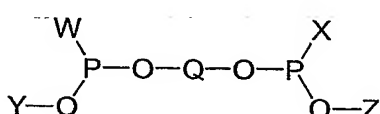
(10b)



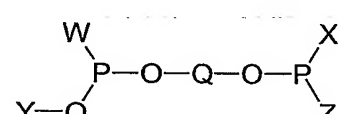
(12)



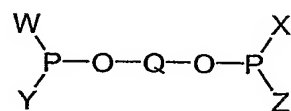
(13)



(14)



(15)

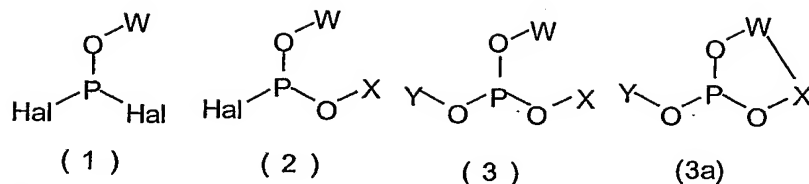


(16)

mit W, X, Y und Z gleich substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alicyclische,

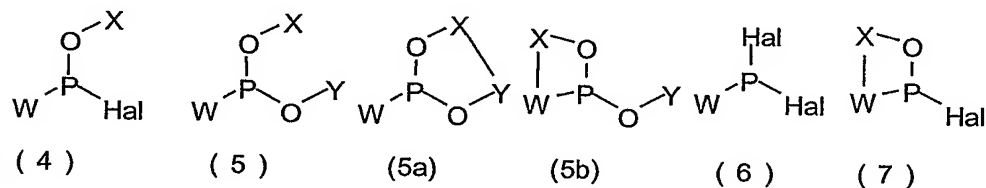
aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische oder aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 – 50 Kohlenstoffatomen, wobei W, X, Y und Z gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sind, und mit Q gleich ein zumindest zweiwertiger, substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aromatisch-aromatischer oder aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest, hergestellt werden. Die substituierten Kohlenwasserstoffreste können einen oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus primären, sekundären oder tertiären Alkylgruppen, alicyclischen Gruppen, aromatischen Gruppen, $-N(R^5)_2$, $-NHR^5$, $-NH_2$, Fluor, Chlor, Brom, Jod, $-CN$, $-C(O)-R^5$, $-C(O)H$ oder $-C(O)O-R^5$, $-CF_3$, $-O-R^5$, $-C(O)N-R^5$, $-OC(O)-R^5$ und/oder $-Si(R^5)_3$, mit R^5 gleich einem monovalenten, bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest, aufweisen. Sind mehrere Kohlenwasserstoffreste R^5 vorhanden, so können diese gleich oder unterschiedlich sein. Die Substituenten sind vorzugsweise beschränkt auf solche, die keinen Einfluss auf die Reaktion selbst haben. Besonders bevorzugte Substituenten können ausgewählt sein aus den Halogenen, wie z.B. Chlor, Brom oder Jod, den Alkylresten, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, sec.-Butyl, t-Butyl, neo-Pentyl, sec-Amyl, t-Amyl, iso-Octyl, t-Octyl, 2-Ethylhexyl, iso-Nonyl, iso-Decyl oder Octadecyl, den Arylresten, wie z.B. Phenyl, Naphthyl oder Anthracyl, den Alkylarylresten, wie z.B. Toly, Xylyl, Dimethylphenyl, Diethylphenyl, Trimethylphenyl, Triethylphenyl oder p-Alkylphenyl, den Aralkylresten, wie z.B. Benzyl oder Phenylethyl, den alicyclischen Resten, wie z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclohexylethyl oder 1-Methylcyclohexyl, den Alkoxyresten, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy oder Pentoxy, den Aryloxyresten, wie z.B. Phenoxy oder Naphthoxy, $-OC(O)R^5$ oder $-C(O)R^5$, wie z.B. Acetyl, Propionyl, Trimethylacetoxy, Triethylacetoxy oder Triphenylacetoxy, und den drei Kohlenwasserstoffreste aufweisenden Silylresten ($-Si(\text{Hydrocarbyl})_3$), wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl oder Triphenylsilyl.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt insbesondere die Herstellung von Dihalogenphosphiten 1, Monohalogenphosphiten 2 oder Triorganophosphiten 3 und 3a durch Kondensation von Dihalogenphosphiten 1, Monohalogenphosphiten 2 und Phosphortrihalogeniden mit ein- oder mehrfach OH-substituierten, also OH-Gruppen aufweisenden organischen Verbindungen.

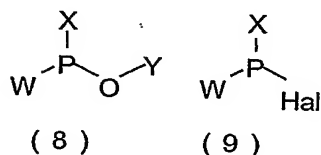


W, X und Y haben dabei die oben angegebene Bedeutung. Vorzugsweise bedeuten W, X und Y aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen. X, Y und W können gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein, wie beispielsweise in Struktur 3a.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt auch die Herstellung von Halogendiorganophosphoniten 4, Triorganophosphoniten 5, 5a oder 5b, in dem die Kondensation von Dihalogendiorganophosphoniten 6 oder Halogendiorganophosphoniten 4 bzw. 7 mit ein- oder mehrfach OH-substituierten organischen Verbindungen in Gegenwart basischer Ionenaustauscherharze durchgeführt wird. W, X und Y haben dabei die weiter oben genannte Bedeutung.

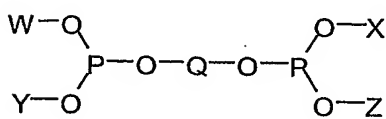


In einer weiteren Verfahrensvariante können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Triorganophosphinite 8 durch Kondensation von Halogenorganophosphiniten 9 mit ein- oder mehrfach OH-substituierten organischen Verbindungen in Gegenwart basischer Ionenaustauscherharze hergestellt werden.

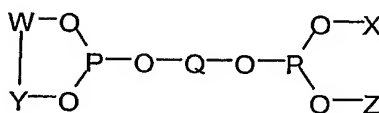


Durch das erfindungsgemäße Verfahren können auch Bisphosphite der Struktur **10**, **10a** oder **10b** durch Kondensation von zwei- oder mehrfach OH-substituierten Kohlenwasserstoffen mit Diorganohalogenphosphiten **2** in Gegenwart eines oder mehrerer basischer Ionentauscherharze hergestellt werden.

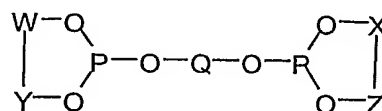
5



(1 0)



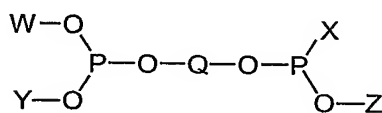
(10a)



(10b)

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können in einer weiteren Ausführungsvariante Diphosphor-Verbindungen des Phosphit-Phosphonit-Typs **12** durch Kondensation von zwei- oder mehrfach OH-substituierten Kohlenwasserstoffen mit Diorganohalogenphosphiten **2** und Halogendiorganophosphoniten **4** in Gegenwart von einem oder mehreren basischer Ionentauscherharze hergestellt werden.

10

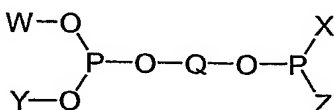


(1 2)

15

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können in einer weiteren Ausführungsvariante Diphosphor-Verbindungen des Phosphit-Phosphinit-Typs **13** durch Kondensation von zwei- oder mehrfach OH-substituierten Kohlenwasserstoffen mit Halogenphosphiniten **9** und Diorganohalogenphosphiten **2** in Gegenwart von einem oder mehreren basischen Ionentauscherharzen hergestellt werden.

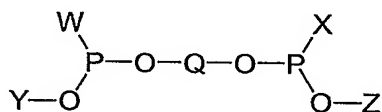
20



(13)

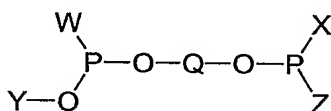
Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können in einer weiteren Ausführungsvariante

Diphosphonit-Verbindungen 14 durch Kondensation von zwei- oder mehrfach OH-substituierten Kohlenwasserstoffen mit Halogendiorganophosphoniten 4 in Gegenwart eines oder mehrerer basischer Ionentauscherharze hergestellt werden.



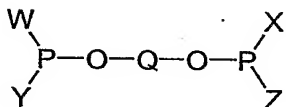
5 (14)

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können in einer weiteren Ausführungsvariante Verbindungen des Phosphonit-Phosphinit-Typs 15 durch Kondensation von zwei- oder mehrfach OH-substituierten Kohlenwasserstoffen mit Halogendiorganophosphoniten 4 und Halogenorganophosphiniten 9 in Gegenwart eines oder mehrerer basischer Ionentauscherharze hergestellt werden.



(15)

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können in einer weiteren Ausführungsvariante Diphosphinit-Verbindungen 16 durch Kondensation von zwei- oder mehrfach OH-substituierten Kohlenwasserstoffen mit Halogenorganophosphiniten 9 in Gegenwart eines oder mehrerer basischer Ionentauscherharze hergestellt werden.

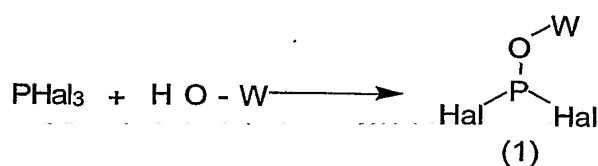


20 (16)

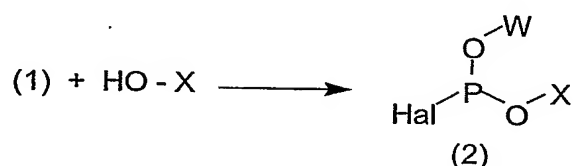
In den Formeln 10 bis 16 können Q, W, X, Y und/oder Z die oben angegebene Bedeutung haben. Insbesondere bedeutet Q bivalente Kohlenwasserstoffreste, die aliphatisch, alicyclisch, aliphatisch-alicyclisch, heterocyclisch, aliphatisch-heterocyclisch, aromatisch, aromatisch-aromatisch oder aliphatisch-aromatisch sein können und substituiert oder unsubstituiert sein

können und W, X, Y und Z bedeuten aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen, die unsubstituiert oder substituiert sein können, wobei X, Y, W und Z können gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein, wie beispielhaft in Formel 10a oder 10b gezeigt wird.

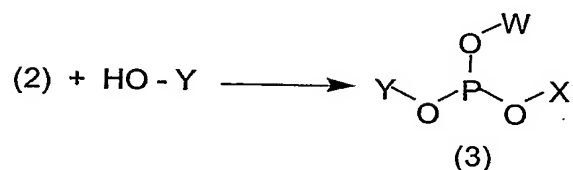
Die Herstellung asymmetrischer Organophosphite und asymmetrischer Phosphonite gelingt nach K. Sasse in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Band XII/2, Kapitel 1, S. 62 ff., Thieme Verlag, Stuttgart (1964) und G. M. Kosolapoff, „Organophosphorus Compounds“, chap. 7, XV, pp. 139, John Wiley, New York (1950) und den darin enthaltenen Literaturverweisen durch schrittweise Umsetzung der als Ausgangssubstanzen eingesetzten Organophosphorhalogenide bzw. Phosphorhalogenide mit Hydroxy-Gruppen enthaltenden Verbindungen in Gegenwart von Aminen. Je nach der gewünschten Zielverbindung kann das erfindungsgemäße Verfahren einen oder mehrere Reaktionsschritte beinhalten, wobei die Umsetzung jeweils einer zumindest eine Phosphor-Halogen-Bindung aufweisende Verbindung mit einer zumindest eine Hydroxy-Gruppe aufweisenden Verbindung ein Reaktionsschritt ist. Entsprechend kann das erfindungsgemäße Verfahren als Mehrstufenprozess zur Herstellung asymmetrischer Organophosphite und asymmetrischer Phosphonite ausgeführt werden, wobei die Reaktionsschritte jeweils in Gegenwart eines (schwach) basischen Ionenaustauschers durchgeführt wird.



(ii)

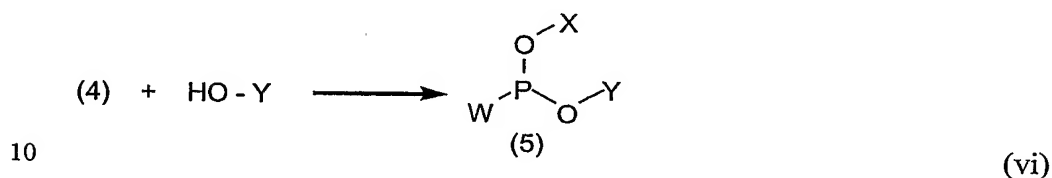
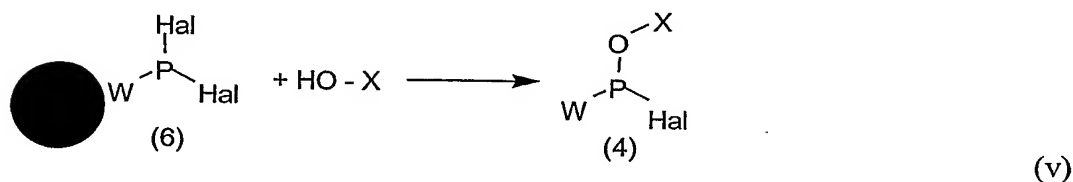


(iii)

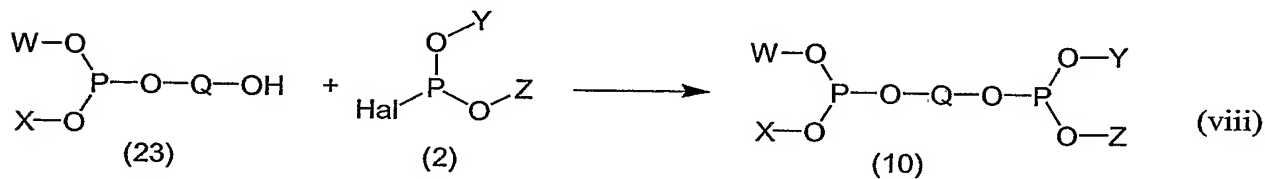
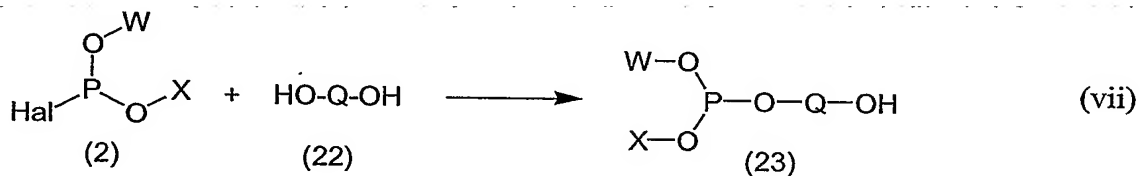


(iv)

Wie in den Formeln **ii**, **iii** und **iv** illustriert, kann, ausgehend von einem Phosphortrihalogenid, durch Umsetzung mit einem Äquivalent einer eine Hydroxy-Gruppe enthaltenden Verbindung HO-W ein Organophosphordihalogenid, durch Umsetzung des Organophosphordihalogenids mit einem weiteren Äquivalent einer eine Hydroxy-Gruppen enthaltenden Verbindung HO-X ein Diorganophosphorhalogenid und durch weitere Umsetzung mit einem Äquivalent einer eine Hydroxy-Gruppe enthaltenden Verbindung HO-Y schließlich ein asymmetrisches Triorganophosphit hergestellt werden. Bei der Herstellung asymmetrischer Phosphonite kann eine analoge Vorgehensweise gemäss den Formeln **v** und **vi** angewendet werden.



In den nachfolgenden Formeln **vii** und **viii** wird die erfindungsgemäße schrittweise Herstellung einer Diphosphor-Verbindung am Beispiel eines Bisphosphits **10** gezeigt. Eine Dihydroxy-Verbindung **22** wird mit einem Äquivalent eines Halogendiorganophosphits **2** zur Verbindung **23** umgesetzt, die schließlich mit einem weiteren Äquivalent eines Halogendiorganophosphits zum Bisphosphit **10** umgesetzt wird. Die genannten Halogendiorganophosphite können gleich oder verschieden sein, so dass symmetrische oder asymmetrische Bisphosphite erhalten werden.



In den Formeln **ii** bis **viii** haben W, X, Y, Z und Q die bereits weiter oben genannten

Bedeutungen.

Gemäss den Formeln **vii** und **viii** können Dihydroxy-Verbindungen **22** mit Diorganophosphiten **2**, Halogendiorganophosphoniten **4** bzw. **7**, Halogenorganophosphiniten **9** umgesetzt werden.

- 5 In zwei Reaktionsschritten können asymmetrische Diphosphor-Verbindungen hergestellt werden wie, Bisphosphite **10**, Phosphit-Phosphonit-Verbindungen **12**, Phosphit-Phosphinit-Verbindungen **13**, Bisphosphonite **14**, Phosphonit-Phosphinit-Verbindungen **15** und Bisphosphinite **16**. Bei gleichen Organophosphorhalogeniden kann die Herstellung der symmetrischen Diphosphor-Verbindungen selbstverständlich in einem Verfahrensschritt erfolgen. Wenn die Reaktivitäten zweier Organophosphorhalogenide gegenüber Dihydroxy-Verbindungen **22** hinreichend verschieden ist, kann die Herstellung asymmetrischer Diphosphor-Verbindungen ebenfalls in einem Verfahrensschritt durchgeführt werden. Andernfalls muss für jeden Reaktionsschritt ein Verfahrensschritt vorgesehen werden.

- 15 Analog zu den Reaktionen **vii** und **viii** können auch Verbindungen, die mehr als zwei Phosphor-Einheiten tragen hergestellt werden, indem Verbindungen, die drei oder mehr Hydroxy-Gruppen aufweisen, schrittweise mit Organophosphorhalogeniden umgesetzt werden.

- 20 Wenn eine Verbindung, die noch eine oder mehrere Hydroxy-Gruppen beinhaltet, z.B. eine Verbindung der Struktur **23**, Ziel der Herstellung ist, kann die Reaktionssequenz auf dieser Stufe abgebrochen werden. Eine vollständige Umsetzung der Hydroxy-Gruppen ist nicht notwendig.

- 25 Die in Reaktionsschemata **ii** bis **viii** illustrierten Reaktionsschritte können diskontinuierlich durchgeführt werden. Dabei wird eine Kupplungskomponente zusammen mit einem oder mehreren Ionentauscherharzen vorgelegt und anschließend die zweite Kupplungskomponente zudosiert. Über den Zulauf der Komponenten oder durch Zulauf von Lösemittel kann ggf. die Wärmeproduktionsrate bzw. die Temperatur in der Reaktionsmischung geregelt werden. Bei der diskontinuierlichen Fahrweise ist es für eine möglichst hohe Ausbeute an Wunschprodukt 30 wichtig, die richtige Kupplungskomponente vorzulegen, bzw. zuzudosieren. Beispielsweise wird bei der gezielten Herstellung von asymmetrischen Organophosphor-Verbindungen der Formeln **1**, **2**, **3**, **3a**, **4**, **5**, **5a**, **5b** oder **8** gemäss der Schemata **ii** bis **vi** bevorzugt die

Phosphorverbindung, also das Phosphorhalogenid bzw. das Organophosphorhalogenid zusammen mit einem oder mehreren basischen Ionentauscherharzen vorgelegt und anschließend die OH-Gruppe aufweisende Verbindung (Hydroxy-Komponente) zudosiert. Bei der gezielten Herstellung asymmetrischer Diphosphor-Verbindungen gemäss der Schemata vii und viii wird bevorzugt die OH-Gruppen aufweisende Komponente zusammen mit einem oder mehreren Ionentauscherharzen vorgelegt und anschließend das Organophosphorhalogenid zudosiert.

Nach jedem Verfahrensschritt aber auch nach jedem Reaktionsschritt kann das Rohprodukt aufgearbeitet und im nächsten Reaktionsschritt weiter umgesetzt werden. Es kann aber auch vorteilhafter sein, nach der vollständigen Umsetzung einer Kupplungskomponente die nächste Komponente direkt zuzugeben und auf die Aufarbeitung zwischen beiden Reaktionsschritten zu verzichten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung soll unter der Umsetzung jeweils einer zumindest eine Phosphor-Halogen-Bindung aufweisende Verbindung mit einer zumindest eine Hydroxy-Gruppe aufweisenden Verbindung ein Reaktionsschritt verstanden werden.

Die Reaktionszeit in den einzelnen Reaktionsschritten kann gleich oder verschieden sein, in jedem Fall aber hinreichend lang, um den gewünschten Umsatz zu erzielen. Die Reaktionstemperaturen in den einzelnen Reaktionsschritten können gleich oder unterschiedlich sein. Der oder die in den einzelnen Reaktionsschritten eingesetzten basischen Ionentauscherharze können gleich oder unterschiedlich sein.

Als Reaktoren für eine diskontinuierliche Reaktionsführung können Rührkessel verwendet werden. Der bzw. die basischen Ionentauscherharze können dabei z.B. als frei bewegliche Perlen in der Reaktionsmischung eingesetzt werden. Es ist auch möglich den oder die Ionentauscherharze in Form von durch den Konvektionsstrom der Rührers angeströmten Packungen zusammenzufassen. Ein Einsatz von sogenannten „spinning basket“-Rührern ist ebenfalls möglich. Daneben können als Reaktorsysteme Rohrreaktoren mit vollständiger Rückführung (Schlaufenreaktoren) eingesetzt werden. Die Ionentauscherharz-Schüttung kann dabei von oben oder unten angeströmt werden.

Die in Schemata ii bis viii dargestellten Reaktionsschritte können in einer anderen bevorzugten

Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens auch kontinuierlich in hintereinander geschalteten Reaktionsräumen durchgeführt werden. Eine solche Reaktorsequenz ist in Fig. 1 illustriert: Das Edukt A und eine erste Kupplungskomponente K1 werden in eine erste Reaktionsstufe I geführt. Der Austrag der ersten Reaktionsstufe B wird anschließend, wie auch
5 eine zweite Kupplungskomponente K2, in eine zweite Reaktionsstufe II geführt usw. Es ist dabei auch möglich, dass die genannten Kupplungskomponenten K Austräge eines kontinuierlichen oder mehrerer kontinuierlicher, ggf. hintereinander geschalteter Reaktoren sind, also Reaktorsequenzen der in Fig. 2 skizzierten Art parallel und konvergierend verschaltet sind.

Um bei der Herstellung asymmetrischer Produkte eine möglichst hohe Ausbeute an Wunschprodukt zu erzielen, ist in jeder Stufe das Konzentrationsverhältnis der Reaktanden durch die Verhältnisse der jeweiligen Zuläufe entsprechend einzustellen. Typischerweise werden äquimolare oder annähernd äquimolare Mengen eingestellt.

15

Die Verweilzeit der Reaktanden in den einzelnen Reaktionsschritten kann auch bei der kontinuierlichen Fahrweise gleich oder verschieden sein, in jedem Fall muss sie aber hinreichend sein, um den gewünschten Umsatz in der jeweiligen Stufe zu erzielen. Der oder die in den einzelnen Reaktionsschritten eingesetzten basischen Ionentauscherharze können gleich
20 oder unterschiedlich sein.

Als Reaktoren für eine kontinuierliche Reaktionsführung können kontinuierlich betriebene Rührkessel eingesetzt werden. Der bzw. die basischen Ionentauscherharze können dabei als frei bewegliche Perlen in der Reaktionsmischung eingesetzt werden. Es ist auch möglich den oder
25 die Ionentauscherharze in Form von durch den Konvektionsstrom der Rührers angeströmten Packungen zusammenzufassen. Ein Einsatz von sogenannten „spinning basket“-Rührern ist ebenfalls möglich. Daneben können Rohrreaktoren eingesetzt werden. Die Ionentauscherharz-Schüttung kann dabei von oben oder unten angeströmt werden. Bei den kontinuierlich betriebenen Reaktoren kann eine teilweise Rückführung der Reaktoraussträge vorteilhaft sein.
30 Bei der Anordnung von kontinuierlichen Reaktoren in einer Reaktorskaskade kann der rückgeführte Anteil des Austrages einer Reaktionsstufe teilweise oder vollständig in dieselbe Stufe zurückgeführt, teilweise oder vollständig an der Anfang der vorhergehenden Stufe oder

teilweise oder vollständig an den Anfang der ersten Stufe des ersten Reaktors der Reaktorkaskade geführt werden.

Ganz allgemein können unabhängig davon, ob das Verfahren kontinuierlich oder
5 diskontinuierlich durchgeführt wird, bei der Durchführung mehrere Reaktionsschritte in den
Reaktionsschritten gleiche oder unterschiedliche Ionenaustauscher eingesetzt werden. Ebenso
können bei der Durchführung mehrerer Reaktionsschritte in den Reaktionsschritten gleiche
oder unterschiedliche Reaktionsbedingungen, insbesondere Temperaturen eingestellt werden.
Die in den Reaktionsstufen gewählten Temperaturen hängen im wesentlichen von der
Reaktivität der Einsatzstoffe ab und können innerhalb einer Folge von Reaktoren gleich oder
unterschiedlich sein. Bevorzugt wird die Temperatur innerhalb einer Reaktorkaskade
gesteigert. Die Reaktionstemperaturen betragen vorzugsweise von -50°C bis 150°C , bevorzugt
von -10°C bis 120°C und besonders bevorzugt von 20°C bis 100°C . Wie bereits beschrieben
kann die Regelung der Temperatur durch die Zuflussregelung der Komponenten erfolgen.
15 Ebenso ist es möglich die Temperatur durch die Verwendung von heiz-/kühlbaren Reaktoren
auf einer bestimmten Temperatur zu halten. Auch die Kombination beider Maßnahmen zur
Temperaturregulierung ist möglich. Auf diese Weise ist eine quasi isotherme Betriebsführung
des gesamten Verfahrens oder einzelner Verfahrens- oder Reaktionsschritte möglich, wodurch
eine besonders exakte Einstellung auf die optimale Reaktionstemperatur möglich ist, welches
20 zu besseren Ausbeuten führen kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines Lösemittels oder
mehrerer Lösemittel durchgeführt. Die Wahl des Lösemittels hängt von der Löslichkeit der
Einsatzstoffe ab. Darüber hinaus muss das Lösemittel unter den Reaktionsbedingungen
25 weitgehend inert gegenüber den Einsatzstoffen sein. Das Lösemittel kann auch zur
Temperaturregelung in das Reaktionsgemisch gegeben werden. Bevorzugt werden Lösemittel
eingesetzt, die als Protonenträger fungieren können.

Bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Aromaten wie Benzol, Chlorbenzol, Toluol oder
30 Xylole, offenkettige oder cyclische Alkane wie Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan oder
Methylcyclohexan, offenkettige oder cyclische Ether wie Diethylether, Di-iso-Propylether,
Methyl-tert-Butylether, Anisol, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan, Ester wie

Ethylacetat, Isobutylacetat, tert-Butylacetat, cyclische Kohlensäureester wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat und 1,2-Butylencarbonat, Ketone wie Aceton, 2-Butanon, 3,3-Dimethyl-2-butanon, aromatische und aliphatische Nitrile wie Benzonitril, Propionitril und Acetonitril, Lactone, Pyrrolidone, z.B. N-Methylpyrrolidon, Formamide, z.B. Dimethylformamid, 5 Sulfoxide, z.B. Dimethylsulfoxid sowie N-Alkyl-Morpholine und Sulfolan. Es ist selbstverständlich auch möglich, Gemische dieser Lösemittel einzusetzen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Verfahren in Gegenwart eines Protonenüberträgers durchgeführt wird, der vorzugsweise homogen in der Reaktionsmischung oder Reaktionslösung vorhanden ist. Als Protonenüberträger können Basen, insbesondere Amine eingesetzt werden, die schwächere Basen als die schwach basischen Ionenaustauscher sind. Bevorzugt werden als Protonenüberträger solche Verbindungen eingesetzt, die neben der Funktion als Protonenüberträger auch die Funktion des Lösungsmittels übernehmen können. Solche 15 Verbindungen können z.B. N-Methylpyrrolidon oder Methylimidazol sein. Durch die Verwendung eines Protonenüberträgers, der homogen in der Reaktionsmischung verteilt ist, kann die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden, da zur Unterstützung der Reaktion die Reaktanden nicht mehr direkt mit dem Ionenaustauscher in Kontakt kommen müssen, sondern nur mit der schwächeren Base, die aber homogen verteilt in der Reaktionsmischung vorliegt. 20 Vorzugsweise liegt in der Reaktionsmischung ein molares Verhältnis von Protonenüberträger zu durch den Ionenaustauscher bereitgestellter freier Base von 0,0001 zu 1 bis 1 zu 1, bevorzugt von 0,001 bis 0,01 vor.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von einem oder mehreren 25 polymeren, (schwach) basischen Ionenaustauscherharzen, vorzugsweise auf Basis von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, durchgeführt, um den bei der Kondensation von Phosphortrihalogeniden oder Organophosphorhalogeniden mit organischen, Hydroxy-Gruppen tragenden Verbindungen entstehenden Halogenwasserstoff abzufangen. Besonders bevorzugt werden Ionenaustauscherharze auf Basis von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, die N,N-Diakyl- 30 Amin-Gruppen, beispielsweise N,N-Dimethylamino-Gruppen tragen, eingesetzt. Es können macroreticulare Ionenaustauscherharze oder solche vom Gel-Typ verwendet werden. Macroreticulare Ionenaustauscherharze sind besonders bevorzugt.

Gut geeignet für den Einsatz im erfindungsgemässen Verfahren sind kommerziell erhältliche (schwach) basische Ionenaustauscherharze, beispielsweise Lewatit MP62, DOWEX M-43 oder Amberlyst A21.

5

Vorzugsweise wird der Ionenaustauscher in Form von Partikeln, bevorzugt mit einer mittleren Partikelgröße von 10 µm bis 2 mm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 mm oder in Form einer festen Packung eingesetzt.

In dem erfindungsgemässen Verfahren wird zumindest soviel schwach basischer Ionenaustauscher eingesetzt, dass für jedes Mol Säure, welches bei der oder den Verbindungsbildung/-en abgespalten wird, zumindest ein Mol freier Base am Ionenaustauscher zur Verfügung steht. Vorzugsweise wird soviel Ionenaustauscher eingesetzt, dass das Verhältnis von Molen durch die Abspaltung entstehender Säure zu Molen vom Ionenaustauscher zur
15 Verfügung gestellter freier Base von 1 zu 1 bis 3 zu 1, vorzugsweise von 1,1 zu 1 bis 2 zu 1.

Das Ionenaustauscherharz wird vorzugsweise vor dem Einsatz im erfindungsgemässen Verfahren mit bekannten Techniken getrocknet. Beispielsweise durch Wärmebehandlung im Vakuum (G. Mohorcic, M. Pregelj, M. Pirs, Ion Exchange and Membranes (1975), 2(2), 107 – 110, C.
20 Buttersack, K. Struss, H. Widdecke, J. Klein, Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents (1987), 5(2), 171 - 180) oder durch azeotrope Destillation mit geeigneten Schleppmitteln (GB 1120402).

Zur Durchführung des Verfahrens in kontinuierlicher bzw. quasi kontinuierlicher Fahrweise
25 werden pro Reaktions- bzw. Verfahrensschritt zumindest zwei parallel geschaltete Reaktoren vorgesehen, die so verschaltet sind, dass wenn in einem der Reaktoren der Ionenaustauscher gewechselt, regeneriert oder getrocknet wird die Reaktion in dem anderen Reaktor fortgesetzt werden kann.

30 Um die Kosten des Verfahrens gering zu halten, ist es zweckmäßig, das mit Halogenwasserstoff beladene Ionenaustauscherharz zu regenerieren (in die basische Form zu bringen) und wiederzuverwenden. Schwach basische Ionenaustauscher werden mit üblicherweise NH_4OH ,

- Na_2CO_3 oder NaOH regeneriert. Genaue Instruktionen hierzu liefern Technische Informationsblätter des Herstellers (z.B. Lewatit-Selective ion exchangers, Instructions for laboratory trials with Lewatit selective ion exchange resins, Technical Information, Bayer; Dow Liquid Separations, Dowex Marathon WBA, Ion Exchange Resin, Engeneering Information, 5 The Dow Chemical Company; Dowex Ion Exchange Resins, Properties, Impurities and Concentrations of Regenerant Chemicals).

Weitere Informationen zur Regeneration von Ionentauschern finden sich z. B. in: Regeneration of Anion Exchange Resins with Regular-Grade Diaphragm-Cell Caustic Soda: A Five-Year Plant Trial (IWC Proceedings, 10(88, S.D. Coker, M.P. Murphy); Petrochemical Company Anion Exchange Resin Regeneration Trial (Dow Report, 8/89, Michael A. Smith) und Caustic Soda for Ion Exchange Resin Regeneration (Marketing Research Report, 4/86, Ralph A. Bacon).

- 15 Die vorliegende Erfindung wird an Hand der Figuren Fig. 1 und Fig. 2 näher erläutert, ohne dass die Erfindung, deren Anwendungsbreite sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt, auf diese Ausführungsformen beschränkt sein soll.

- In Fig. 1 ist eine mögliche Verschaltung von Reaktoren für eine kontinuierliche Fahrweise dargestellt. Das Verfahren gemäß Fig. 1 weist drei Reaktionsschritte auf. Im ersten Schritt wird ein Edukt A, z.B. ein Phosphortrichlorid, in einen Reaktor I, der einen Ionenaustauscher aufweist, eingespeist. In diesen Reaktor wird ebenfalls Komponente K1, welche eine erste, eine OH-Gruppe aufweisende Verbindung ist, zudosiert. Die Menge der Komponente K1 ist dabei vorzugsweise so bemessen, dass ein molares Verhältnis von A zu K1 von 3 zu 1 vorliegt. Das 20 als Produkt B des ersten Reaktionsschrittes I erhaltene Monoorganophosphordichlorid wird in den Reaktor II des nächsten Reaktionsschrittes überführt, der ebenfalls einen Ionenaustauscher aufweist. In diesen Reaktor wird außerdem die Komponente K2, welche eine zweite eine OH-Gruppe aufweisende Verbindung ist, zudosiert. Die Menge der Komponente K2 ist dabei vorzugsweise wiederum so bemessen, dass ein molares Verhältnis von B zu K2 von 2 zu 1 bei 25 Eintritt in den Reaktor vorliegt. Das als Produkt C des zweiten Reaktionsschrittes II erhaltene Diorganophosphorchlorid wird in den Reaktor III des nächsten Reaktionsschrittes überführt, der ebenfalls einen Ionenaustauscher aufweist. In diesen Reaktor wird außerdem die 30

Komponente **K3**, welche eine dritte eine OH-Gruppe aufweisende Verbindung ist, zudosiert. Die Menge der Komponente **K3** ist dabei vorzugsweise so bemessen, dass ein molares Verhältnis von **C** zu **K3** von 1 zu 1 bei Eintritt in den Reaktor vorliegt. Als Produkt **D** aus Reaktor **III** wird im vorliegenden Fall ein Phosphit erhalten.

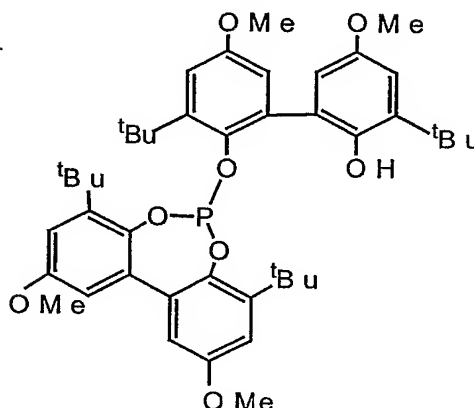
- 5 In Fig. 2 ist eine andere mögliche Verschaltung von Reaktoren in denen eine Verfahrensvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens, welche mehrere Reaktionsschritte aufweist, kontinuierlich durchgeführt werden kann. So kann in Reaktor **I**₁, der einen Ionenaustauscher aufweist, als Edukt **A**₁ z.B. ein Halogendiorganophosphit gemäß Formel 2 zusammen mit der Komponente **K1**, z.B. eine Dihydroxy-Verbindung gemäß Formel 22 im Verhältnis von 1 zu 1 eingespeist werden. Als Reaktionsprodukt **B**₁ wird ein Produkt gemäß Formel 23 erhalten. In Reaktor **I**₂, der ebenfalls einen Ionenaustauscher aufweist, wird als Edukt **A**₂ z.B. ein Dihalogenorganophosphit gemäß Formel 1 zusammen mit der Komponente **K2**, z.B. einer eine OH-Gruppe aufweisenden Alkylverbindung im Verhältnis von 1 zu 1 eingespeist. Als Reaktionsprodukt **B**₂ wird ein Produkt gemäß Formel 2 erhalten. Die Produkte
- 15 **B**₁ und **B**₂ werden gemeinsam, vorzugsweise im molaren Verhältnis von 1 zu 1 in den Reaktor **II**, der ebenfalls einen Ionenaustauscher aufweist, gefahren. In diesem Reaktor reagieren die Produkte **B**₁ und **B**₂ unter Halogenwasserstoff-Abspaltung zu Produkt **C** gemäß Formel 10.

Die folgenden Beispiele sollen ausschließlich der Erläuterung der Erfindung dienen, nicht jedoch ihre Anwendungsbreite einschränken, die sich ausschließlich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

Beispiele:

- Alle Präparationen wurden mit Standard-Schlenk-Technik unter Schutzgas durchgeführt. Die
- 25 Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet. Der eingesetzte Ionentauscher Lewatit MP-62 wurde zur Entfernung von Wasser in Hexan suspendiert und das Wasser azeotrop in einer Dean-Stark-Apparatur ausgetragen.

Beispiel 1: Phosphit gemäß Formel I, hergestellt aus 2,2'-Bis (3,5-ditert.-butyl)-phenol und Phosphortrichlorid



I

Beispiel 1.1: erfindungsgemäß

Zu einer Mischung aus 26,5 g (0,045 mol eq.) Ionenaustauscher Lewatit MP-62 und 1,3 ml (2 g; 0,015 mol) Phosphortrichlorid in 200 ml Toluol wird unter kräftigem Rühren bei
 10 Raumtemperatur eine Lösung von 12,3 g (0,03 mol) 2,2'-Bis(6-tert.-butyl-1-hydroxy-4-methoxyphenyl) in 100 ml Toluol zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 h auf 60 °C erwärmt und über Nacht abgekühlt. Zur Aufarbeitung wurde der Ionenaustauscher mittels Glasfritte abfiltriert und 4 mal mit 50 ml Toluol nachgewaschen. Die Lösung wurde bei
 15 Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und das Produkt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 11,8 g, entsprechend 93 % der Theorie.

Beispiel 1.2: Stand der Technik gemäß EP 1 201 675

Zu einer Lösung von 2,42 g 2,2'-Bis(6-tert.-butyl-1-hydroxy-4-methoxyphenyl)(6,75 mmol) und 1,6 ml Pyridin in 22 ml THF tropft man bei 0°C eine Lösung von 0,93 g PCl₃ (6,75 mmol)
 20 in 10 ml THF. Nach 4 h Rühren bei 25°C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Zusatz von 40 ml Diethylether, Filtration und einengen im Vakuum werden 2,8 g (98%) and spektroskopisch reinem Chloro-phosphorigsäureester des 2,2'-Bis(6-tert.-butyl-1-hydroxy-4-methoxyphenyl) erhalten. 2,8 g dieses Chloroesters (6,62 mmol) in 20 ml THF gibt man bei
 25 Raumtemperatur zu einer bei -20°C erhaltenen Monolithiumphenolatlösung aus 2,37 g 2,2'-Bis(6-tert.-butyl-1-hydroxy-4-methoxyphenyl)(6,62 mmol) in 30 ml THF und 20,7 ml einer

0,32 M Hexanlösung von n-Butyllithium (6,62 mmol). Nach 24 h wird im Vakuum eingeeengt. Zugabe von 40 ml Methylenchlorid, Filtration und Entfernen des Solvens im Vakuum ergeben 4,6 g (93 %) an hochviskosem Produkt.

5 **Einsatz von Triethylamin wie im Stand der Technik (EP 0 213 639) beschrieben.**

Ca. 179,2 g (0,5 mol) 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-t-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-diol wird zu ca. 1600 ml Toluol gegeben. Ausreichend Toluol wurde dann azeotropisch entfernt, um Reste von Feuchtigkeit zu entfernen. Die Diol-Toluol-Lösung wurde dann auf 80°C abgekühlt und ca. 168,7 g (1,67 mol) Triethylamin wurden zugegeben. Ca. 68,7 g (0,5 mol) PCl_3 wurden zu 200 ml Toluol gegeben. Zu dieser Lösung wurde bei -10 °C innerhalb von 1 h und 40 min tropfenweise die Diol-Toluol-Lösung hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für weitere 30 min. bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde ein Aufwärmen der Lösung auf Raumtemperatur innerhalb von 2 h zugelassen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zur Entfernung des Triethylaminhydrochlorid Niederschlags filtriert und der Niederschlag mit zwei
15 mal 200 ml Toluol gewaschen. Das Filtrat und die Waschlauge wurden vereinigt zu 717,5 g Lösung des Phosphorochloridit-Zwischenproduktes in Toluol.

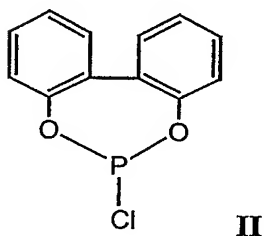
Ca. 170 g von weiterem 2,2'-Dihydroxy-3, 3'-di-t-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-diol wurde zu 800 ml Toluol gegeben. Anschließend wurden 48,1 g Triethylamin hinzugefügt. Die
20 717,5 g der oben genannten Phosphorochloridit-Toluol-Lösung wurde dieser Lösung innerhalb von 45 min bei Raumtemperatur zugefügt. Die Temperatur wurde auf 80 °C für eine Stunde und 45 Minuten und dann auf 95 °C für 2 Stunden erhöht. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen. Ca. 600 ml destilliertes Wasser wurden der Reaktionsmischung zugegeben um, das feste Triethylaminhydrochlorid zu lösen. Nachdem der Lösung Zeit
25 gegeben wurde sich zu setzen, wurden die sich ausbildenden Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit zweimal 250 ml Toluol extrahiert. Die organische Phase und die Extrakte wurden vereinigt und über trockenem Magnesiumsulfat für eine Stunde getrocknet. Anschließend wurde die Lösung filtriert und im Vacuum aufkonzentriert zu einem festen Rückstand. Der Rückstand wurde aus Acetonitril rekristallisiert und es wurden 242,5 g (65,4 %
30 der Theorie) des Diorganophosphits erhalten.

Wie an Hand des erfindungsgemäßen Beispiels zu erkennen ist, kann die gleiche Ausbeute wie

nach dem Verfahren gemäß dem Stand der Technik erhalten werden, wobei die Verfahrensführung deutlich einfacher ist.

Beispiel 2: Herstellung von 2,2'-Biphenyl-Phosphorsäurechlorid gemäß Formel II.

5



Beispiel 2.1: erfindungsgemäß

Zu einem Gemisch von 35 g (0,06 mol) Ionenaustauscher Lewatit MP 62 und 4,13 g = 2,62 ml
 10 (0,03 mol) Phosphortrichlorid in 150 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur unter kräftigem
 Rühren eine Lösung von 5,7 g (0,03 mol) 1,1'-Biphenyl-2,2'-diol in 50 ml Toluol tropfenweise
 hinzugegeben. Im Anschluss räumte man 2 Stunde Nachreaktionszeit ein. Zur Aufarbeitung
 wurde der Ionentauscher abfiltriert und 3 mal mit 50 ml getrocknetem Toluol nachgewaschen.
 Aus der erhaltenen Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Ausbeute betrug
 15 7,2 g, 96 % der Theorie. Die Reinheit betrug >95%.

Stand der Technik

In *Phosphoric acid esters of 3,4-Dihydroxytoluene and of 2,2'-Dihydroxybiphenyl*.
 Anschutz, Ludwig; Marquardt, Wolfgang, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1119-23 werden innerhalb von
 20 70 min. tropfenweise 48 g PCl_3 zu 45,7 g 2,2'-Dihydroxybiphenyl in 45 ml Benzol gegeben.
 Die Mischung wird 5 Stunden unter Rückfluss und anschließend für 14 Stunden bei 20 °C
 gehalten. Es wurden 57% 2,2'-Biphenylen-Phosphorsäurechlorid erhalten.

US 4,769,498:

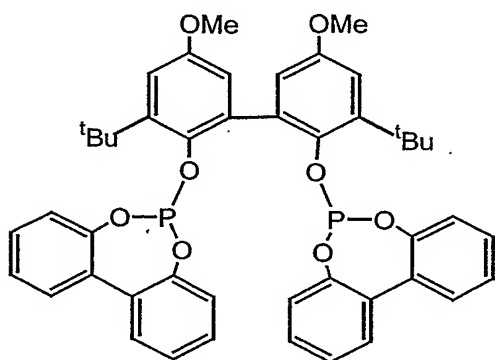
25 Ca. 771,4 g PCl_3 wurden tropfenweise bei Raumtemperatur zu 281,1 g 1,1'-Biphenyl-2,2'-diol
 gegeben und die Mischung unter Rühren und Rückfluss langsam über zwei Stunden erhitzt (ca.
 22° C bis ca. 83° C). Dem Reaktionsgemisch wurde dann erlaubt abzukühlen auf ca. 30 °C.
 Anschließend wurde das Gemisch bei einer Dampftemperatur von 145 °C destilliert, um

überschüssiges PCl_3 zu entfernen. Ein Destillat von ca. 468 g wurde über Kopf abgenommen. Der verbleibende Rückstand wurde anschließend im Vakuum bei einem Druck von 0,5 mm Hg und einer Dampftemperatur von 137 bis 140 °C destilliert. 32,5 g einer gelben, viskosen Flüssigkeit wurden dabei über Kopf gesammelt. Die Vakuumdestillation wurde dann bei einer Dampftemperatur von 143 °C fortgesetzt und es wurden 270,8 g einer farblosen viskosen Flüssigkeit von 1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl-phosphorochloridit über Kopf erhalten. Die Ausbeute beträgt in diesem Fall zwar 72 %, es muss aber mit einem 3,7-fachen Überschuss an PCl_3 gearbeitet werden.

In *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2000, 164, 125-130 wird ein Schlenk-Rohr mit 14 mmol 2,2'-Biphenol, 35 ml Toluol und einem Rührer versehen und anschließend auf eine Temperatur von 0 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wird eine Mischung von 15 mmol PCl_3 , 15 ml Toluol und 5 ml Et_3N über eine Kanüle langsam zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei Umgebungstemperatur wurde die Mischung mit einer Glasfritte filtriert. Der Rückstand wurde mit 50 ml Toluol gewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Lösemittel und überschüssiges PCl_3 durch Verdampfen unter vermindertem Druck entfernt. Durch Destillation des Filtrats wurde reines Produkt mit einer Ausbeute von 90% erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass ein völlig aminfreies Produkt erhalten wird, welches bereits als Rohprodukt direkt weiter eingesetzt werden kann. Darüber hinaus ist die Ausbeute mit 96 % höher als bei den beiden anderen Verfahren.

Beispiel 3: 2,2'-Bis[(1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit]-3,3'-di-tert-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl gemäß Formel III



III

Beispiel 3.1: erfindungsgemäß


Zu einer Mischung von 17,5 g (0,03 mol-Äquivalente) Ionenaustauscher Lewatit MP und 7,2 g (0,029 mol) 2,2'-Biphenyl-Phosphorchlorid in 100 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur
5 eine Suspension von 4,5 g (0,0125 mol) 3,3'-Ditert.-butyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethoxy-biphenyl in 100 ml Toluol langsam zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 60°C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Ionenaustauscher abfiltriert, Toluol im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 7,2 g (50 % der Theorie)

Stand der Technik mit Triethylamin (WO 95/14659)

Zu einer Lösung von 1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl-phosphorochloridit (1,40 g, 5,6 mmol) in 0,6 ml Toluol wurde bei -40 °C innerhalb von 15 min. eine Lösung von 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-t-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (1,00 g, 2,80 mmol) und Triethylamin (1,79 ml, 22,4 mmol) in 12
15 ml Toluol zugegeben. Der resultierenden Mischung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 6,5 ml Wasser wurde die Reaktionsmischung filtriert. Der Rückstand wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum über Nacht getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten, welcher aus Acetonitril umkristallisiert wurde. Es wurden 0,72 g eines weißen Pulvers erhalten. (33 % Ausbeute).

20

Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Verwendung eines basischen Ionenaustauschers eine höhere Ausbeute erzielt werden konnte. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auf eine Kühlung der Reaktionsmischung bzw. eine Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen verzichtet werden, da die Reaktion moderater abläuft.



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von dreiwertigen Organophosphor-Verbindungen durch Kondensation von Phosphorverbindungen der Formel i



wobei Hal = Halogenid, ausgewählt aus Chlor, Brom und Iod, wobei beim Vorhandensein mehrerer Halogenide ($a > 1$) diese gleich oder unterschiedlich sein können, R = über ein Kohlenstoff- oder Sauerstoff-Atom an das Phosphor gebundener, organischer Rest, wobei wenn $a < 2$ ist, die vorhandenen Reste R gleich oder unterschiedlich sein können, und $a = 1$ bis 3 bedeuten,

mit organischen Verbindungen, die zumindest eine OH-Gruppe aufweisen, dadurch gekennzeichnet,

dass die Kondensationsreaktion in Gegenwart zumindest eines basischen Ionenaustauscherharzes durchgeführt wird.

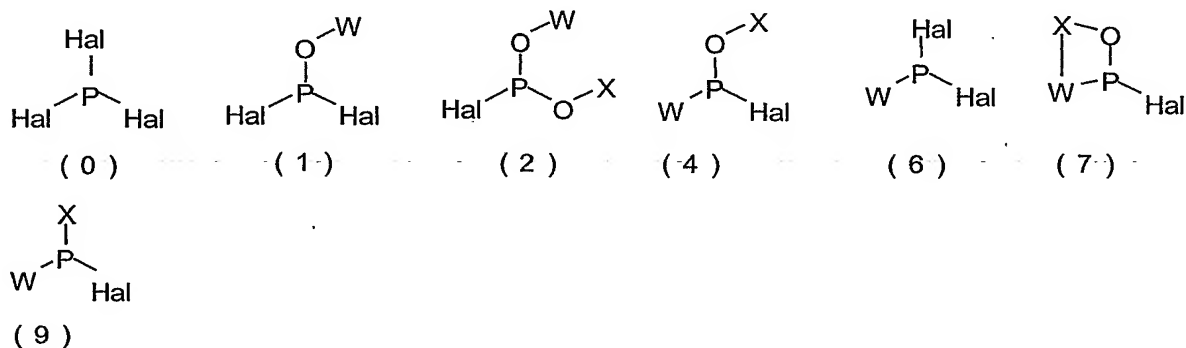
15

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Phosphorverbindung der Formel i zumindest eine Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der nachfolgenden Formeln

20



mit W und X gleich substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische oder aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50

25

Kohlenstoffatomen, wobei X und W gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sind,
eingesetzt wird.

5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

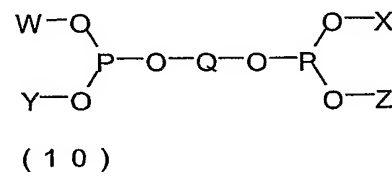
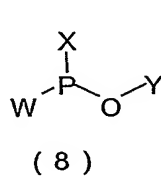
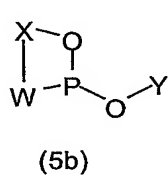
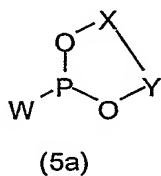
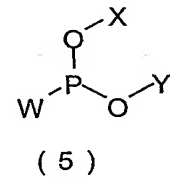
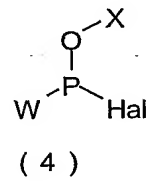
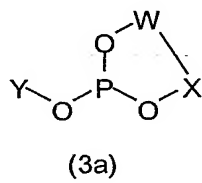
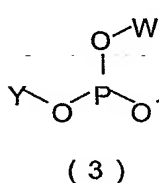
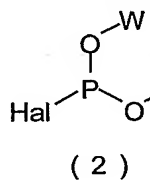
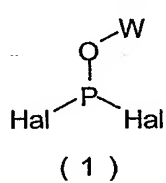
dadurch gekennzeichnet,

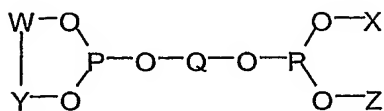
dass als zumindest eine Hydroxy-Gruppe aufweisende Verbindung zumindest eine substituierte oder unsubstituierte Verbindung, ausgewählt aus Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, t-Butanol, 2-Ethylhexanol, i-Nonanol, i-Decanol, i-Tridecanol, Phenol, Phenol-Derivate, 1,4-Dihydroxybenzol, 1,2-Dihydroxybenzol, 1,8-Dihydroxynaphtalin, 1,1'-Binaphtyl-2,2'-diol oder 2,2'-Binaphtyl-1,1'-diol eingesetzt wird, wobei die substituierten Verbindungen Substituenten, ausgewählt aus primären, sekundären oder tertiären Alkylgruppen, alicyclischen Gruppen, aromatischen Gruppen, $-N(R^5)_2$, $-NHR^5$, $-NH_2$, Fluor, Chlor, Brom, Jod, $-CN$, $-C(O)-R^5$, $-C(O)H$ oder $-C(O)O-R^5$, $-CF_3$, $-O-R^5$, $-C(O)N-R^5$, $-OC(O)-R^5$ und/oder $-Si(R^5)_3$, mit R^5 gleich einem monovalenten Kohlenwasserstoffrest, wobei bei mehreren vorhandenen Kohlenwasserstoffreste R^5 diese gleich oder unterschiedlich sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

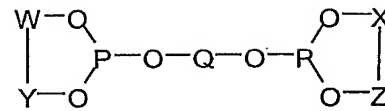
dadurch gekennzeichnet,

dass als dreiwertige Organophosphor-Verbindung zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus den Verbindungen der nachfolgenden Formeln

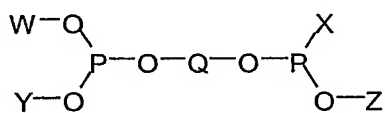




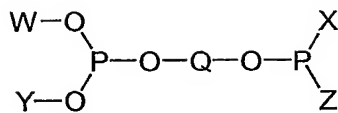
(10a)



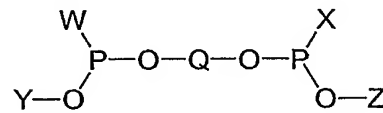
(10b)



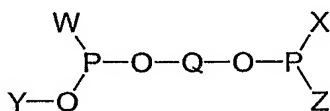
(12)



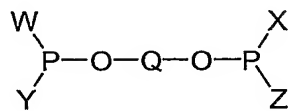
(13)



(14)



(15)



(16)

mit W, X, Y und Z gleich substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische oder aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei W, X, Y und Z gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sind, und mit Q gleich ein zumindest zweiwertiger, substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aromatisch-aromatischer oder aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest, hergestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass zur Herstellung von Verbindungen der Formeln (1), (2), (3), (3a), (4), (5), (5a), (5b) oder (8) jeweils die Phosphorverbindung zusammen mit einem oder mehreren basischen Ionenaustauscherharzen vorgelegt wird und anschließend die OH-Gruppe aufweisende Verbindung zudosiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass zur Herstellung von asymmetrischen Diphosphorverbindungen die OH-Gruppen aufweisende Verbindung zusammen mit einem oder mehreren basischen

Ionenaustauscherharzen vorgelegt wird und anschließend die Phosphorverbindung zudosiert wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass die Umsetzung jeweils einer zumindest eine Phosphor-Halogen-Bindung aufweisende Verbindung mit einer zumindest eine Hydroxy-Gruppe aufweisenden Verbindung ein Reaktionsschritt ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei der Durchführung mehrerer Reaktionsschritte diese kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei der Durchführung mehrere Reaktionsschritte in den Reaktionsschritten gleiche oder unterschiedliche Ionenaustauscher eingesetzt werden.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei der Durchführung mehrere Reaktionsschritte in den Reaktionsschritten gleiche oder unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden.
- 25 11. Verfahren nach zumindest einem der Anspruch 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren in Gegenwart eines oder mehrerer Lösemittel durchgeführt wird, wobei die Lösemittel ausgewählt sind aus der Gruppe die Benzol, Chlorbenzol, Toluol, Xylol, Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Diethylether, Di-iso-
30 Propylether, Methyl-tert-Butylether, Anisol, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan, Ethylacetat, Isobutylacetat, tert-Butylacetat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, 1,2-Butylencarbonat, Aceton, 2-Butanon, 3,3-Dimethyl-2-butanon, Benzonnitril, Propionitril,

Acetonitril, Lactone, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Alkyl-Morpholine und Sulfolan umfasst.


12. Verfahren nach zumindest einem der Anspruch 1 bis 11,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren in Gegenwart von polymeren, schwach basischen Ionenaustauscherharzen auf Basis von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, die N,N-Diakyl-Amin-Gruppen tragen, durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Ionenaustauscher in Form von Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 10
µm bis 2 mm oder in Form einer festen Packung eingesetzt wird.
- 15 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Ionenaustauscher vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren getrocknet wird.
- 20 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren in Gegenwart eines Protonenüberträgers durchgeführt wird.



Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organophosphiten, Organophosponiten und Organophosphiniten durch Kondensation von
5 Phosphortrihalogeniden oder Organophosphorhalogeniden mit organischen, Hydroxy-Gruppen tragenden Verbindungen in Gegenwart von polymeren basischen Ionentauscherharzen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist die Herstellung von dreiwerten Organophosphor-Verbindungen, welche z.B. als Liganden in Rhodiumkomplexen verwendet werden können, die
10 als Katalysator in der Hydroformylierung eingesetzt werden können, einfach möglich.



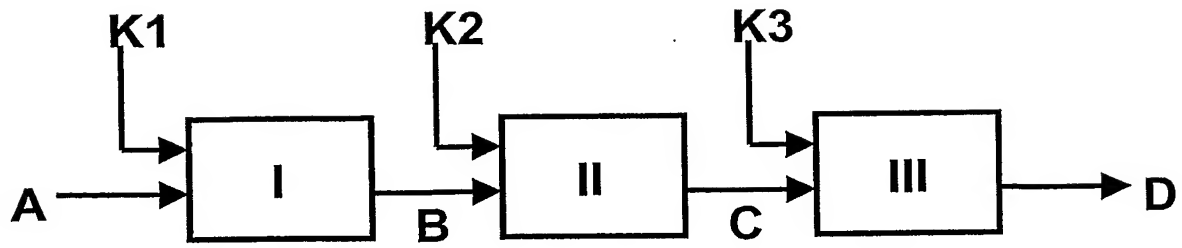


Fig. 1

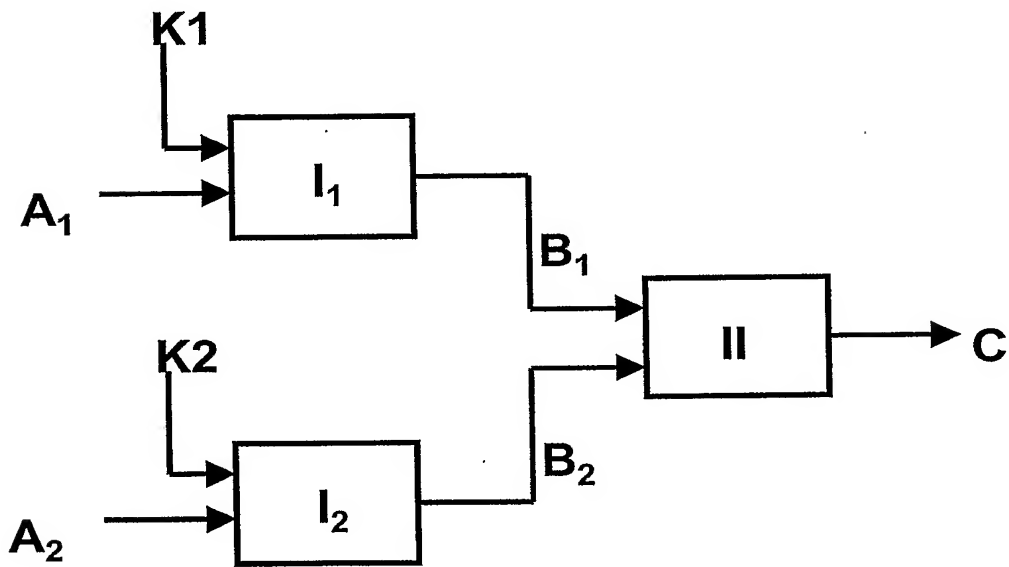


Fig. 2